

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-072825

(43)Date of publication of application : 28.06.1978

(51)Int.Cl.

A01N 9/22
A01N 9/12
C07D213/81

(21)Application number : 51-147156

(71)Applicant : CHUGAI PHARMACEUT CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1976

(72)Inventor : HOSODA KEIZO
KOIZUMI MASUO
TOGASHI KUNIHICO
MURAKAMI YASUSHI

(54) FUNGICIDES FOR AGRICULTURE AND HORTICULTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare fungicides excellently effective against blast, helminthosporium leaf spot and sheath blight on rice plants, gray mold on vegetables or fruits.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(9)日本国特許庁

(1)特許出願公開

公開特許公報

昭53—72825

51Int. Cl.²

識別記号

52日本分類

庁内整理番号

43公開 昭和53年(1978)6月28日

A 01 N 9/22

30 F 371.221

6516—49

A 01 N 9/12

30 F 91

6712—49

C 07 D 213/81

16 E 431

7138—44

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

54農園芸用殺菌剤

(2)発明者 富樫邦彦

東京都豊島区高田3丁目41番8

号 中外製薬株式会社総合研究

所内

同

村上泰

東京都豊島区高田3丁目41番8

号 中外製薬株式会社総合研究

所内

(2)特 願 昭51—147156

(2)出 願 昭51(1976)12月9日

(2)発明者 細田恵三

東京都豊島区高田3丁目41番8

号 中外製薬株式会社総合研究

所内

同

小泉益男

東京都豊島区高田3丁目41番8

号 中外製薬株式会社総合研究

所内

(2)出願人 中外製薬株式会社

東京都北区浮間5丁目5番1号

(2)代理人 安藤憲章

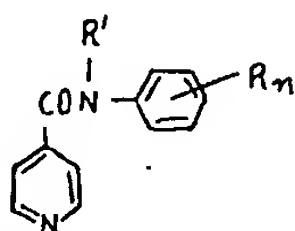
明 細 書

1. 発明の名称

農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

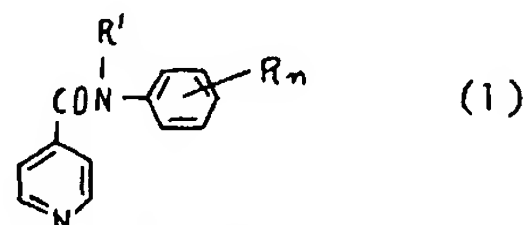
一般式



(式中Rは鎖式または環式カルボン酸残基，ハロゲン原子，カルボキシ基，低級アルキル基，ニトロ基，低級アルコキシ基，ジアルキルアミル基，フェニル基，シアノ基，アルコキシカルボニル基，ヒドロキシ基から選ばれる置換基を示し、R'は低級アルキル基，水素原子を示し、nは1～3の整数を示す。但し、nが2および3の場合はRは相異なつてもよい。)で表わされる化合物を有効成分とする農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Rは鎖式または環式カルボン酸残基，ハロゲン原子，カルボキシ基，低級アルキル基，ニトロ基，低級アルコキシ基，~~ジアリルアミル基~~ジアルキルアミル基，フェニル基，シアノ基，アルコキシカルボニル基，ヒドロキシ基から選ばれる置換基を示し、R'は低級アルキル基，水素原子を示し、nは1～3の整数を示す。但し、nが2および3の場合はRは相異なつてもよい。)で表わされる化合物を有効成分とする農園芸用殺菌剤に係る。

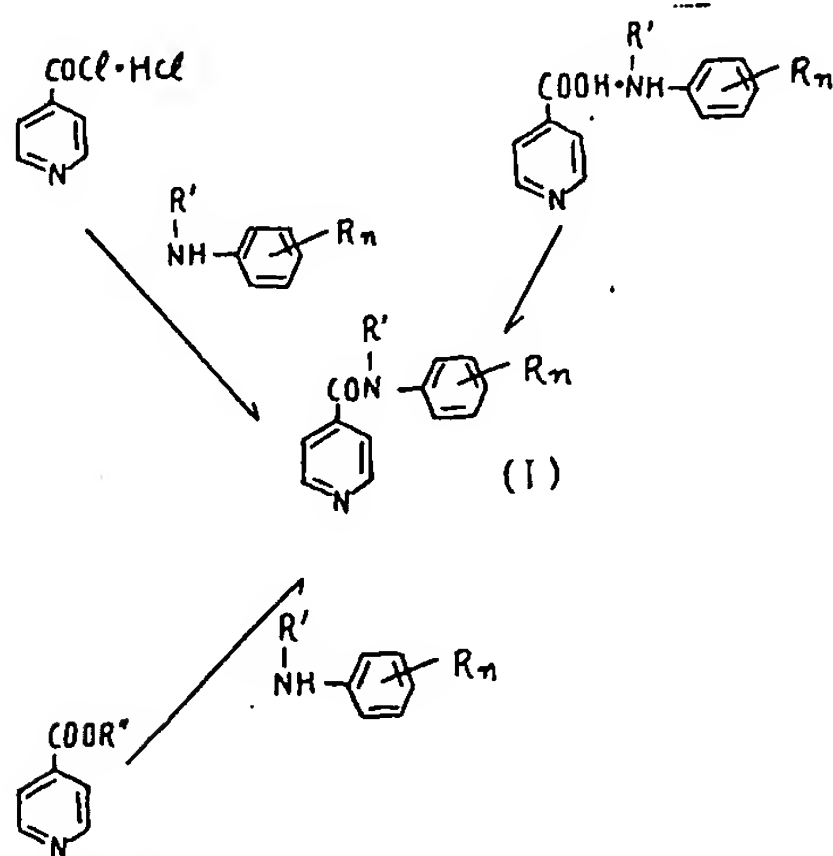
一般式(1)で表わされる化合物の一部の化合物は公知である。すなわち、ヘルベチカ ヒミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta) 47, 1964, 162~165頁およびジャーナル オブ セネラル ケミストリー オブ ザ ユーエスエスアール(Journal of General Chemistry of the USSR) 33, 1963, 1232~1234



およびヘーミツシュペリヒテ (Chemische Berichterstattung) 91, 1958, 1388~1390頁に数種の化合物が示されている。しかしながらこれらの種々の化合物が農薬用殺菌剤として如何なる抗菌性を有するかについては全く記載されていない。

本発明は、これらの公知化合物および新規化合物であつて、前記一般式(I)で表わされる特定の化合物を有効成分として含有してなる農薬用殺菌剤を提供するものである。特に稲の主要病害であり、近年各種薬剤に対する耐性菌の出現により防除が困難視されているイモチ病をはじめとし、稲のごまはがれ病、軟枯病あるいは稲、蔬菜、果樹、花卉などの灰色カビ病あるいは蔬菜、果樹、花卉などのうどんこ病を正確に防除しうる新規薬剤を提供するものである。

近年農業技術の進歩に伴い省力化を目的として数多くの農薬用殺菌剤が使用されている。しかし、生産性を向上させるために同一作物における各種の病害に対する同時防除性を具備した薬剤あるいは同一薬剤で広範囲な作物病害を正確に防除



本発明化合物の合成法を参考例として示す。
参考例。

イソニコチニール-3,5-ジクロロアニリド
(化合物番号14)の製造

3,5-ジクロロアニリン 3.2gを乾燥ピリジン 20mlに溶解し、常法により製したイソニコチン酸クロリド塩酸塩 3.6gを氷浴攪拌下15分を要して加える。得られた反応混合物を室温にて12時間攪拌後、ピリジンを減圧留去する。

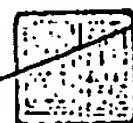
特開昭53-72825(2)

しうる薬剤は少ないために有用な薬剤の出現が強く望まれている。

本発明者らは、これらの点に鑑み新規で有用な農薬用殺菌剤を開発するべく種々の化合物を合成し、その生物活性について検討した。その結果、一般式(I)で表わされる化合物が農薬用殺菌剤として極めて優れた防除活性を有することを見出した。

本発明のこのような事項は公知文献の記載内容からは推考し難いものであり、全く新しい観点から創成された極めて有用性の高い農薬用殺菌剤である。また、ヒトの水虫に対する薬理作用を調べたところ若干活性が見られた。

本発明の有効成分化合物は、次の反応式で示される方法によつて容易に製造することができる。



次に残留物に5%重炭酸ソーダ水溶液 50mlを加え析出する結晶を回収し、水洗後乾燥すると粗イソニコチニール-3,5-ジクロロアニリド 6.1g得る。これをエタノールより再結晶すると得られた化合物は融点 189~190℃を示す。

元素分析値: $C_{12}H_8N_2OCl_2$ として






	C	H	N
計算値%	53.96	3.02	10.49
実測値%	53.79	2.94	10.38

次にこのような製造法によつて得られる一般式(I)の化合物の代表例を第1表に示すが、本発明はこれらの例示化合物のみに限定されるものではない。なお、化合物番号は以下の実施例および実験例においても参照される。



第 1 表





特開昭53-72825(3)

号	置 換 基						融 点 (°C)
	R'	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
1	H	H	H	H	H	-CO- 	98~99
2	H	H	H	-Cl	H	-CO- 	137~138
3	H	H	H	-Br	H	-CO- 	154~155
4	H	H	H	-CH ₃	H	-CO- 	157~158
5	H	H	H	-CH ₃	H	-CO- 	110~111
6	H	H	H	-COCH ₃	H	H	191~192
7	H	H	-Cl	-Cl	H	H	196~197
8	H	-COOH	H	H	H	H	285~286
9	H	-COOH	H	H	H	-CH ₃	182~183
10	H	-COOH	-Cl	H	H	-Cl	183~184
11	H	-Cl	H	H	H	-Cl	175~176
12	H	H	H	-CH ₃	H	H	182~183
13	H	-Cl	H	H	-Cl	H	147~148
14	H	H	-Cl	H	-Cl	H	189~190

- 7 -

15	H	-C ₂ H ₅	H	H	H	-C ₂ H ₅	145~146
16	H	H	H	H	-NO ₂	H	243
17	H	H	-OCH ₃	H	H	H	130~131
18	H	-NO ₂	H	H	H	H	121
19	H	H	H	-F	H	H	119~120
20	H	H	H	-OCH ₃	H	H	168~169
21	H	H	H	-Cl	H	H	129~130
22	H	H	H	-Br	H	H	167~168
23	H	H	H	-NO ₂	H	H	221~222
24	H	H	-F	H	H	H	136~137
25	H	-OCH ₃	H	H	-NO ₂	H	171~172
26	H	-CH ₃	H	-NO ₂	H	H	169~170
27	H	-NO ₂	H	-OCH ₃	H	H	116~117
28	H	-NO ₂	H	-Cl	H	H	209~210
29	H	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	101~102
30	H	H	-CH ₃	H	-CH ₃	H	210~211
31	H	-NO ₂	H	-NO ₂	H	H	193~194
32	H	-Cl	-Cl	H	H	H	187~188
33	H	-Cl	H	-Cl	H	H	119~120
34	H	-CH ₃	H	-CH ₃	H	-CH ₃	180~181

- 8 -

35	H	-Cl	H	-NO ₂	H	-Cl	160~161
36	H	-CH ₃	H	H	H	-CH ₃	144~145
37	H	H	-Cl	-CH ₃	H	H	144~145
38	H	-CH ₃	-Cl	H	H	H	182~183
39	H	-OCH ₃	-Cl	H	H	H	145~146
40	H	H	H	-CO- 	H	H	96~97
41	H	H	H	-N- 	H	H	226~227
42	H	H	H		H	H	211~212
43	H	-CN	H	-NO ₂	H	H	234~235
44	H	H	-NO ₂	-CH ₃	H	H	139~140
45	H	H	H	-COOCH- 	H	H	143~144
46	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	125~126
47	H	-OC ₂ H ₅	H	-OC ₂ H ₅	H	H	101~102
48	H	-Br	H	-Br	H	-Br	119~120
49	H	H	H	-OH	H	H	247~248
50	H	-Cl	H	-Cl	H	-Cl	138~139
51	H	-CH ₃	H	H	-CH ₃	H	127~128

- 9 -

-151-

-10-

BEST AVAILABLE COPY

本発明の有効成分である化合物は農薬用殺菌剤として、実際に使用する場合にそれ自体をそのまま使用することができるが、使用場面に応じて各種の基剤と混合し、粉剤、粒剤、水和剤、懸剤、油剤、乳剤、エアゾール、燻煙剤等の剤型としても使用することができる。

ここにいう基剤とは固体、液体あるいは気体のいつでもよく、またこれらの組合せでもよい。これらの例を列記すればタルク、クレー、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、塩基性カリウム、硝石、木粉、ニトロセルローズ、澱粉、アラビアゴム、水、アルコール、ケロシン、ナフサ、キシロール、メチルナフタレン、ベンゼン、アセトン、空気、窒素、炭酸ガス、フロン、塩化ビニール、プロパン、ブタン等があり、さらに農薬用薬剤の製剤上使用される補助剤、例えば展着剤、乳化剤、分散剤、湿展剤等として非イオン系（ポリオキシエチレン誘導体、エチレンオキシドプロピレンオキシド共重合体、ソルビタンエステル類等）、アニオン系（石けん類、硫酸化油類、アルキル硫酸

アル塩類、石油スルホネート類、ジオクタ
ホサクシネート塩類、アルキルアリルスル
酸塩類等)、カチオン系(脂肪族アミン塩類、
一般アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム
塩等)および両性系(アルキルアミノエチルグ
リシン、アルキルジメチルベタイン、ポリグリコ
ール硫酸エステル、アルキルアミンスルホン酸等)
の界面活性剤などがあげられる。

但し、本発明の実施態様は必ずしも上述の剤
型に限定されるものでないことはいうまでもない。

また、本発明においては各種殺虫剤、殺菌剤、
除草剤、植物成長調整剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、
誘引剤、忌避剤、植物栄養剤、肥料等と混用する
ことにより、より広範囲の効果を期待することも
できる。

本発明の農薬用殺菌剤は、病原微生物の種類
にもよるが、一般に100~500ppmの濃度に調
整され使用することが望ましい。これを有害微生
物の発生源所に直接適用して効果をあげることは
勿論、発生の予想される部所に適用して効果をあ

げることができる。

本発明の農薬用殺菌剤の実験例を以下に示す。

なお、以下の実験例における化合物番号は、先
に示した本発明化合物の具体例として示した第1
段の化合物番号を示すものである。

実験例 1.

オオムギのうどんこ病に対する防除効果

オオムギ(ゴールドメロン)を用い、根井、古
山：農薬検査所報告 6, 55~57(1963)記載の
葉片法検定により各薬剤の治病効果を調査した。
すなわち、オオムギ初生葉が展開した時に刈取り
水を含ませた脱脂綿に切口をはさみ、シャーレ中
に並列させた後、別にオオムギ葉上に継代培養し
たうどんこ病菌(エリシフエ・グラミニス)の分
生胞子を均一に噴霧接種して感染させ、接種3日
目にわずかに病斑が発育したとき、実施例2に準
じて製造した各薬剤の水和剤を用い、その有効成
分が150ppmになるように水で希釈してガラス製
小型スプレーで前記うどんこ病感染初期のオオム
ギ葉片に散布した。

-11-

その後7日間ガラス張りの恒温室(23℃)に
保ち、発病した状態より薬剤の治病効果を比較し
た。

測定は葉面に分生胞子を形成して明らかに無効
である病斑紋を数えて一葉あたりの平均病斑紋を
求め、防除価の算定法式(次式)により治病効果を
求めた。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{\text{無処理区の病斑紋} - \text{処理区の病斑紋}}{\text{無処理区の病斑紋}} \times 100$$

各処理区4枚のシャーレを供試し、1シャーレ
オオムギ生葉5枚を供試したので1処理区の調査
総数は20葉である。その結果を第2表に示す。

-13-

-12-

第 2 表

化合物番号	調査総葉数	一葉当りの 平均病斑紋	防除価 (%)	薬 害
7	20	0	100	なし
11	20	2.9	93.5	なし
13	20	0	100	なし
14	20	0	100	なし
16	20	0.8	98.2	なし
17	20	0	100	なし
18	20	3.5	92.2	なし
19	20	0	100	なし
20	20	0.3	99.3	なし
21	20	0	100	なし
22	20	0	100	なし
23	20	3.5	92.2	なし
24	20	0	100	なし
25	20	0	100	なし
26	20	0	100	なし
27	20	2.9	93.5	なし
28	20	2.9	93.5	なし

-14-

-152-

29	20	0	100	なし
30	20	0	100	なし
33	20	0	100	なし
35	20	2.9	93.5	なし
37	20	0.8	98.2	なし
38	20	11.8	73.8	なし
39	20	10.0	77.8	なし
40	20	0	100	なし
41	20	0	100	なし
45	20	0	100	なし
47	20	11.8	73.8	なし
50	20	0	100	なし
※ TPN	20	3.5	92.2	なし
※※ DPC	20	0.3	99.3	なし

対照化合物

※ TPN: テトラクロロイソフタロニトリル (有効成分濃度
750ppm) 水和剤

※※ DPC: ジニトロメチルヘプテルフエニールクロネート
(有効成分濃度 195ppm) 水和剤

-15-

第 3 表

化合物 番 号	有効成分 濃度 (ppm)	調 査 総葉数	一葉当りの 平均病斑数	防除価 (%)	葉 害
無処理区	—	50	50	0	—
13	150	48	0	100	なし
	75	50	0	100	なし
14	150	50	0	100	なし
	75	47	6	88	なし
17	150	50	0	100	なし
	75	55	0	100	なし
19	150	50	0	100	なし
	75	47	5	90	なし
21	150	46	0	100	なし
	75	50	6	88	なし
22	150	50	0	100	なし
	75	50	0	100	なし
24	150	50	6	88	なし
	75	48	12	76	なし
25	150	48	0	100	なし
	75	50	8	84	なし

-17-

実験例 2

オオムギのうどんこ病に対する防除効果

温室内で葉巻鉢に育成したオオムギ(ニューゴ
ールデンメロン)の第1本葉が展開した幼苗を供
試した。各薬剤を後記の実験例2に準じて調整さ
れた水和剤を所定濃度となるように水で希釈し、
オオムギの葉に散布した。散布液量は9皿葉巻鉢
当りオオムギ苗5個体に対し30mlの割合とした。
薬液が乾いてから24時間温室内に放置後、別に
オオムギ葉上で継代培養したうどんこ病菌(エリ
シエフエ・グラミニス)の分生胞子を均一に噴霧
接種し感染させた。その後ガラス恒温室内(23
℃)で管理し、接種後10日目に発病した病斑数
を調査し、1葉当り平均病斑数を求めて防除価を
下記の式により算定し各薬剤の効果を比較した。

$$\text{防除価}(\%) = \frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100$$

その結果を第3表に示す。

-16-

26	150	50	0	100	なし
	75	50	10	80	なし
29	150	53	0	100	なし
	75	50	0	100	なし
30	150	50	0	100	なし
	75	50	6	88	なし
33	150	50	0	100	なし
	75	46	0	100	なし
40	150	46	0	100	なし
	75	50	0	100	なし
41	150	50	0	100	なし
	75	50	8	84	なし
45	150	50	0	100	なし
	75	50	0	100	なし
50	150	50	0	100	なし
	75	50	12	76	なし
※ TPN	750	50	2	96	なし
	375	50	6	88	なし
※※ DPC	195	50	0	100	なし
	97.5	50	4	92	なし

対照化合物:

※ TPN: テトラクロロイソフタロニトリル

※※ DPC: ジニトロメチルヘプテルフエニールクロネート

-153-

-18-

実施例 5.

キュウリ灰色カビ病防除効果試験

温室内で葉巻鉢に育成したキュウリ(ときわ)が本葉5~6枚に生育した時の幼苗を試した。実施例2に準じて調整した水和剤を用いて所定濃度となるように水で希釈し葉巻全面に散布した。散布液量は9mmの葉巻鉢当りキュウリ苗5個体に対し30mlの割合とした。薬液が乾いてから24時間温室内に放置し、その後バレイシヨ増地で培養した灰色カビ病菌(ボトリチス・サイネリア)を径5mmのコルクボーラーで打抜き、そのディスクを葉面中央部に接種した。接種後22℃調湿湿度95%以上の接種室で24時間保ち、その後温度(18~28℃)の多湿ビニールペットで発病させた。接種後6日目に無処理区の病斑が葉面全体に進展したとき、一葉当りの平均発病指数より防除価を次式のようにして算出し各薬剤の効果を比較した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100$$

-23-

実施例 6.

イネのイモチ病菌に対する抗菌活性試験

直径8mmの円形紙板を各活性化合物の1000μg/ml濃度のアセトン溶液に浸漬風乾後、通常の寒天平板培地を用いる拡散法によつて菌止円形成の有無により抗菌活性を試験した。

その結果を第7表に示す。

第 7 表

化合物番号	菌止円の直径(mm)
6	16.0
7	20.0
12	23.0
14	12.0
15	13.0
無処理区	0

その結果を第6表に示す。

第 6 表

化合物番号	有効成分濃度(μM)	調査総葉数	一葉当りの平均発病指数	防除価(%)	葉 害
無処理区	—	30	5.0	0	—
33	500	30	0	100	なし
	250	30	0.2	96	なし
	125	30	1.2	76	なし
※TPN	750	30	0.5	90	なし
	375	30	1.3	74	なし

対照化合物:

※TPN: テトラクロルイソフタロニトリル

第6表の発病指数は次の基準による。

- 0: 全葉に発病が認められない
- 1: 1/5程度発病
- 2: 2/5程度発病
- 3: 1/2程度発病
- 4: 1/2以上発病
- 5: 全葉に発病が認められる

-24-

次に本発明の実施例を例示するが、これは必ずしも本発明の処方、化合物、使用基準などを限定するものではない。

実施例 1.

№43の化合物5部(重量部を示す。以下の実施例も同様)、ホワイトカーボン1部、クレ-60部、タルク34部を混合、粉砕して粉剤として用いる。

実施例 2.

№40の化合物30部、ホワイトカーボン10部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ポリオキシエチレンノニルエーテル2部、クレ-56部を混合、粉砕して水和剤として用いる。

実施例 3.

№48の化合物20部、ポリオキシアルキルアリルエーテルおよびアルキルアリルスルホネート混合物10部、キシロール20部、シクロヘキサノン50部を混合、溶解して乳剤として用いる。

代理人 安 藤 肇 章



昭和52年1月26日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

特願昭51-147156号

2. 発明の名称

殺菌薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都北区浮間5丁目5番1号

氏名 (331)中外製薬株式会社

代表者 上野公夫

4. 代理人

住所 東京都豊島区高田3丁目41番8号

中外製薬株式会社内

氏名 安藤冠章

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容 別紙の通り

- 1 -

3. 第23頁下段の

$$\left[\frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100 \right] \text{を}$$

$$\left[\frac{\text{無処理区の平均発病指数} - \text{処理区の平均発病指数}}{\text{無処理区の平均発病指数}} \right]$$

$\times 100$ 」と訂正する

代理人 安藤冠章



明細書の記載を次のとおり補正する。

1. 第19頁下段より2行目の

$$\left[\frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100 \right] \text{を}$$

$$\left[\frac{\text{無処理区の平均発病指数} - \text{処理区の平均発病指数}}{\text{無処理区の平均発病指数}} \right]$$

$\times 100$ 」と訂正する。

2. 第22頁3行目の

$$\left[\frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100 \right] \text{を}$$

$$\left[\frac{\text{無処理区の発病指数} - \text{処理区の発病指数}}{\text{無処理区の発病指数}} \times 100 \right]$$

と訂正する。



- 2 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.